

PAT-NO: JP363002808A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63002808 A

TITLE: PRODUCTION OF POWDER OF EASILY-SINTERABLE RAW MATERIAL
FOR PEROVSKITE SOLID SOLUTION

PUBN-DATE: January 7, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KIJIMA, TERUO

OBARA, NOBUHIKO

IZAWA, HIROZUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHOWA DENKO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61146515

APPL-DATE: June 23, 1986

INT-CL (IPC): C01G025/00, C01G023/00

US-CL-CURRENT: 423/71, 423/85, 423/92, 502/525

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the powder of the titled raw material which is suitable for the high functioning or the like of functional ceramics and has high bulk density and high compositional homogeneity by adding a liquid forming precipitate to respective aq. solns. of two kinds of specified metallic componental compds. to form precipitate and mixing two kinds of slurry obtained thereby and thereafter calcinating the mixture.

CONSTITUTION: A liquid forming precipitate (i.e. liquid contg. (NH₄)₂CO₃ or the like) (c) is respectively added to both (a) the aq. soln. or the alcoholic soln. of a componental compd. of oxygen-twelve-coordinate metal element (A) such as Pb, Ba, Ca, Sr and rare earth elements which is obtained by dissolving the compd. such as hydroxide, oxide, chloride, carbonate and nitrate of metal element (A) in water or alcohol and (b) the aq. soln. or the alcoholic soln. of a componental compd. of oxygen-hexa-coordinate metal element (B) such as Ti, Zr, Mg, W, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Zn, Al and Sn which is obtained by dissolving the same compd. as the above-mentioned compds. of metal element (B) in water or alcohol and precipitate is formed and thereby each slurry is obtained. Then after

regulating each slurry to 7.2~10.5 pH, these are mixed, washed, dried and calcinated at 400~1,200°C to obtain the powder of the titled raw material shown in a formula ABO_3 (A and B shown the above- mentioned metal elements).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-2808

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月7日

C 01 G 25/00
23/007202-4G
C-7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ペロブスカイト固溶体の易焼結性原料粉末の製造法

⑮ 特 願 昭61-146515

⑯ 出 願 昭61(1986)6月23日

⑰ 発 明 者 木 島 照 生 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社微粉研究センター内

⑱ 発 明 者 小 原 進 彦 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社微粉研究センター内

⑲ 発 明 者 伊 沢 広 純 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社微粉研究センター内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門二丁目10番12号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 尚

明 細 書

1. 発明の名称

ペロブスカイト固溶体の易焼結性原料粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

一般式 ABO₃、

(但し、Aは酸素12配位金属元素の1種又は2種以上を表わし、Bは酸素6配位金属元素の1種又は2種以上を表わす。)

で表わされるペロブスカイト固溶体の原料粉末の製造において、A成分化合物及びB成分化合物の各水溶液又はアルコール溶液につき各々別々に或いは一部別々に沈殿形成液により沈殿を生成させ、得られたA成分化合物及びB成分化合物スラリーをpH等の調整後に混合し、次いで400～1200℃で仮焼することを特徴とするペロブスカイト固溶体の易焼結性原料粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は圧電体、オプトエレクトロニクス材、

誘電体、半導体、センサー等の機能性セラミックスとして広範囲に利用されているペロブスカイト型固溶体の製造に係り、特に上記機能性セラミックスの製造コストの低減化、高機能化、小型化に好適な易焼結性、高嵩密度で高組成均一性を有するペロブスカイト固溶体の原料粉末の製造法に関するものである。

(従来技術及び解決しようとする問題点)

従来、ペロブスカイト固溶体セラミックスの原料粉末の製造方法としては、乾式法と湿式法が知られている。

乾式法はA成分及びB成分の各化合物を乾式混合後、仮焼する方法であるが、この方法で製造された粉末を原料とした焼結体は均一性が悪く、嵩密度も低いという欠点があった。

湿式法としては共沈法、多重湿式法などが知られている。このうち、共沈法はA成分及びB成分化合物の各溶液を混合し、沈殿形成剤を加えて共沈させ、この沈殿を乾燥、仮焼する方法である。

また、多重湿式法は、第1段として、A成分及び

B成分のうち一部の化合物の溶液を沈殿或いは共沈させ、第2段として、得られた沈殿形成液を含むスラリーに残りの成分の化合物の溶液を沈殿或いは共沈させるという操作を複数段で行い、得られた沈殿を乾燥、仮焼する方法である。

しかし、共沈法、多重湿式法のいずれの方法でも、沈殿形成は他成分存在下で行われているが、A成分及びB成分のうち、同一沈殿形成液濃度では100%沈殿しないものもあるため、組成ずれの原因となり、工程管理が難しくなるという欠点があった。

本発明の目的は、従来の湿式法の組成ずれの原因を取り除き、かつ、湿式法により均一性、易焼結性、高嵩密度の原料粉末が得られるという利点を活かしたペロブスカイト型固溶体の原料粉末の製造法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明に係るペロブスカイト固溶体の易焼結性原料粉末の製造法は、一般式 ABO_3 。(但し、Aは酸素12配位金属元素

の1種又は2種以上を表わし、Bは酸素6配位金属元素の1種又は2種以上を表わす。)で表わされるペロブスカイト固溶体の原料粉末の製造において、A成分化合物及びB成分化合物の各水溶液又はアルコール溶液につき各々別々に或いは一部別々に沈殿形成液により沈殿を生成させ、得られたA成分化合物及びB成分化合物スラリーをpH等の調整後に混合し、次いで400~1200℃で仮焼することを特徴とするものである。

以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

前記一般式のA成分の酸素12配位金属としては、例えば、Pb、Ba、Ca、Sr、La等の希土類元素が挙げられる。またB成分の酸素6配位金属としては、例えば、Ti、Zr、Mg、Sc、Hf、Th、W、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cd、Al、Sn、As、Bi等が挙げられる。なお、A成分、B成分以外に例えば、粒成長抑制剤等の添加物をスラリーとして混合することも可能である。

A成分及びB成分水溶液又はアルコール溶液をつくる各成分化合物としては、それらの水酸化物、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、しゅう酸塩、酸化物、金属などがある。これらが水、アルコールに可溶でない場合には鉱酸を添加して可溶とすることができる。

沈殿形成液としてはアンモニア、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、苛性アルカリ、しゅう酸、尿素液等の少なくとも1種以上を含む液を用いる。

例えば、A成分としてバリウムを含む沈殿を得る場合には、バリウム塩として塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウムなどを使用し、沈殿形成液としてバリウムイオンが100%沈殿として得られる沈殿形成液を使用する。バリウム塩水溶液中のバリウム濃度は $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/l}$ の範囲が望ましく、この濃度より薄いと扱う溶液量に対して得られる沈殿量が少なくなって工業的に難しくなり、また濃すぎると凝集粒ができて易焼結性の原料粉が得難くなる。沈殿形成液としては、

炭酸アンモニウムのみを使用する場合には、過剰量の炭酸アンモニウムとして 0.5 mol/l 以上でバリウムイオンは100%沈殿として得られる。また沈殿形成液として水酸化アンモニウムと炭酸アンモニウムを併用する場合には、過剰の水酸化アンモニウム 0.1 mol/l 以上及び炭酸アンモニウム 0.05 mol/l 以上でバリウムイオンは100%沈殿として得られる。

また例えば、B成分としてチタニウムを含む沈殿を得る場合には、チタニウム塩として四塩化チタンなどを使用し、沈殿形成液としてチタニウムイオンが100%沈殿として得られる沈殿形成液(例、水酸化アンモニウム)を用いる。チタニウム塩水溶液中のチタニウムの濃度は、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/l}$ の範囲が望ましく、この濃度より薄いと扱う溶液量に対して得られる沈殿量が少なくなって工業的に難しく、また濃すぎると凝集粒ができて易焼結性の原料粉が得難くなる。

なお、沈殿形成に当たっては、沈殿形成液を構成成分溶液に添加してもよいし、逆に構成成分溶

液を沈殿形成液に添加してもよい。また、通常、各構成成分液を任意順序で別々に沈殿させるが、場合により、一部のみを別々に沈殿させてもよい。いずれにしても、各成分化合物溶液はほぼ100%に近い沈殿形成条件で形成される。

このようにして得られた各沈殿物スラリーは、pHの調整(pHは7.2~10.5が好ましい)を行った後、混合される。すなわち、スラリー混合時に各成分の溶出の最も少ない条件に各溶液を調整するものである。このようにスラリー混合時の分散性に適当な条件を与えることにより、各スラリー粒の一次粒レベルでの組成均一性が得られ、所望する組成が再現性よく得られる。スラリー混合には、例えば、ボールミルを使用する。

スラリー混合を行った後、洗浄(水洗)し、乾燥、仮焼する。洗浄剤としては蒸留水でよいが、沈殿形成液(チタン酸バリウムの場合、炭酸アンモニウム及び水酸化アンモニウム)を少量含む蒸留水が好ましい。仮焼温度は、400℃未満では混合粉末の固相反応が不十分となり、また1200℃

700℃×2hr、空气中で仮焼した。

仮焼後得られた粉末は、SEM観察によると粒径約0.1 μ mであった。またEPMAにより組成が均一であることが確かめられ、化学分析の結果、Pb:Zr:Ti=1:0.52:0.48であった。

この粉末を2ton/cm²でラバープレス成形後、1200℃×2hr、PbO雰囲気下で焼成したところ、嵩密度7.94g/cm³の高嵩密度焼結体を得られた。

実施例2

1.6mol/lの炭酸アンモニウム水溶液450ml中に0.5mol/lの塩化バリウム水溶液500mlを攪拌しながら滴下し、バリウムを含む沈殿を得た。一方、5N-水酸化アンモニウム610ml中に0.5mol/lの四塩化チタン水溶液500mlを攪拌しながら滴下し、チタニウムを含む沈殿を得た。

得られたそれぞれの沈殿をよく混合し、炭酸アンモニウムと水酸化アンモニウムを少量含む蒸留水で洗浄後、乾燥し、900℃×2hrの仮焼後、

を超えると粒が粒大化するのを、400~1200℃、好ましくは700~1000℃とする。

(実施例)

次に本発明の一実施例を示す。

実施例1

硝酸鉛0.3molを溶かした溶液を0.25規定アンモニア水に滴下して沈殿を得た。最終pHは9で、溶出している鉛の量は無視できるほど微量であった。

また、オキシ硝酸ジルコニウム0.156molを溶かした溶液を0.25規定アンモニア液に滴下して沈殿を得た。沈殿形成後、pHを調整して9とした。

また、四塩化チタン0.144molを溶かした溶液を0.25規定アンモニア液に滴下して沈殿を得た。沈殿形成後、pHを調整して9とした。

上記各沈殿物は、SEM観察によると粒径約0.01 μ mであった。

次いで、上記3種類のスラリーをボールミルにより混合し、水洗後、乾燥した。得られた粉末を

解砕してチタン酸バリウムの原料粉末を得た。この原料粉末について化学分析を行った結果、BaとTiの比は1.001:0.999であった。

この原料粉末を2ton/cm²の静水圧で成形して円板にし、これを1450℃×4hr、空气中で焼成した。得られた焼結体は対理論密度で98.2%であった。また、得られた円板状の焼結体の両面に銀ペーストを塗布し、500℃で30分間焼付けて電極を形成し、コンデンサーとした。これについて1KHz、1Vr.m.sの条件で測定した比誘電率 ϵ_s は2000であった。

比較例

試薬の炭酸バリウム及び酸化チタンをBaとTiの比が1:1となるように秤量し、ポットミルで24hr混合したものを900℃×2hr仮焼した。これを解砕後、前記実施例と同様に成形、焼成して円板状の焼結体を得た。得られた焼結体は対理論密度で88.7%であった。また、前記実施例と同様にコンデンサーを作り、同じ条件で測定した比誘電率 ϵ_s は1500であった。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明によれば、湿式法の利点である原料粉末の平均粒径の細かさを損なうことがないので、易焼結性で高嵩密度の焼結体を得られ、しかもスラリー混合時に良好な分散性が確保されるので、組成のコントロールが容易である。また、仮焼温度を低くとることができるのでコスト低減化が可能となる。したがって、本発明により得られた焼結体を特に機能性セラミックスとして用いた場合、高嵩密度、組成の正確さ等のため、高機能化、小型化を低コストで可能にすることができる。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人弁理士 中 村 尚

手 続 補 正 書 (自発)

昭和61年09月19日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第146515号



2 発明の名称

ペロブスカイト固溶体の易焼結性原料粉末の製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門二丁目10番12号

名称 (200) 昭和電工株式会社

4 代理人

住所 〒116東京都荒川区西日暮里5丁目35番5号

宮下ビル4階(Ⅱ)03(806)0174

氏名 弁理士(8910) 中 村 尚



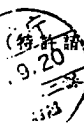
5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲、

発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

(1) 明細書第1頁第5行～第17行目の記載(特許請求の範囲)



(別紙)

求の範囲)を別紙のとうりに訂正する。

(2) 同第2頁の第18行目及び第19行目、同第3頁の第1行目、第2行目、第3行目、第5行目、第7行目、第8行目及び第9行目、同第4頁の第6行目、同第5頁の第7行目、第11行目、第13行目、第14行目、第15行目、第18行目及び第20行目、同第6頁の第3行目、第4行目、第8行目、第9～10行目、第11行目、第12行目、第16行目及び第19行目、同第7頁の第1行目、第2行目、第3行目、第5行目及び第6行目、同第8頁の第7行目、第12行目第15行目、第16行目及び第17行目、第9頁の第14行目、第17行目及び第18行目における「沈殿」の各記載を、「沈澱」にそれぞれ訂正する。

「2. 特許請求の範囲

一般式 ABO_3 、

(但し、Aは酸素12配位金属元素の1種又は2種以上を表わし、Bは酸素6配位金属元素の1種又は2種以上を表わす。)

で表わされるペロブスカイト固溶体の原料粉末の製造において、A成分化合物及びB成分化合物の各水溶液又はアルコール溶液につき各々別々に或いは一部別々に沈澱形成液により沈澱を生成させ、得られたA成分化合物及びB成分化合物スラリーをpH等の調整後に混合し、次いで400～1200℃で仮焼することを特徴とするペロブスカイト固溶体の易焼結性原料粉末の製造法。」